

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-017794

(43)Date of publication of application : 20.01.1995

(51)Int.Cl.

C30B 29/04

C30B 25/02

C30B 25/18

(21)Application number : 05-162085

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 30.06.1993

(72)Inventor : IMAI TAKAHIRO
CHIKUNO TAKASHI
FUJIMORI NAOHARU

(54) DIAMOND SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a homogeneous large-sized diamond single crystal of fine quality by vapor phase synthesis method at a low cost.

CONSTITUTION: This diamond single crystal is synthesized by vapor phase synthesis method and has ≥ 15 mm max. diameter, $\geq 20\%$ UV transmissivity at 250nm wavelength and ≤ 100 second half-width of an angle of an X-ray rocking curve on the (400) face.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-17794

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B	29/04	W 8216-4G		
	25/02	P 9040-4G		
	25/18	9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平5-162085	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月30日	(72) 発明者	今井 貴浩 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	築野 孝 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	藤森 直治 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74) 代理人	弁理士 上代 哲司 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド単結晶

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 気相合成法により、均質かつ良質な大型ダイヤモンド単結晶を安価に提供する。

【構成】 最大さしわたし径が15mm以上で、かつ波長250nmにおける紫外線の透過率が20%以上であり、かつ(400)面におけるX線ロッキングカーブの角度半値幅が100秒以下であることを特徴とする気相合成法により合成されたダイヤモンド単結晶。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 最大さしわたし径が 1.5mm 以上で、かつ波長 250nm における紫外線の透過率が 20% 以上であり、かつ (400) 面における X 線ロッキングカーブの角度半値幅が 100 秒以下であることを特徴とする気相合成法により合成されたダイヤモンド単結晶。

【請求項 2】 最大さしわたし径が 1.5mm 以上で、かつ波長 250nm における紫外線の透過率が 20% 以上であり、かつラマン散乱スペクトルにおける励起光からのシフト値 1332 cm^{-1} の散乱線の半値幅が 2 cm^{-1} 以下であることを特徴とする気相合成法により合成されたダイヤモンド単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はダイヤモンドの製造方法に関し、特に半導体材料、電子部品、光学部品などに用いられる大型のダイヤモンド単結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ダイヤモンドは高硬度、高熱伝導率、透明度などの数多くの優れた性質を有することから、各種工具、光学部品、半導体、電子部品の材料として幅広く用いられており、この中でも光学部品、半導体にはダイヤモンド単結晶がその光透過性や結晶欠陥の少なさで必要とされている。今後はさらにダイヤモンド単結晶の重要性が増すものと考えられる。

【0003】 天然ダイヤモンド単結晶には 230nm までの紫外線を透過する I Ia 型と呼ばれる品質のものと、紫外線をほとんど透過しない I a 型と呼ばれる品質のものがある。いずれの型のものでも直径 10mm 以上の単結晶は入手が極めて困難である。天然では希に 20mm 近い直径の単結晶ダイヤモンドが産出することがあるが、非常に高価で工業用として用いることはできなかった。それ以外にも I Ia 型は結晶欠陥や歪が多く、例えば X 線ロッキングカーブの半値幅が角度にして 500 秒以上もあることや、 1332 cm^{-1} 付近に観察されるラマン散乱光のスペクトルの半値幅が 2 cm^{-1} 以上であることなどから、半導体の基板としては不適當であると考えられる。I a 型は 300nm 以下の紫外線を透過しないので紫外線用の光学材料として用いることができないという問題がある。

【0004】 ダイヤモンドは過去には天然に産出するものが工業用途に使用されたが、現在では人工合成されたものが中心である。ダイヤモンド単結晶は現在工業的には、全てそれらが安定である数万気圧以上の圧力下で合成されている。このような圧力を発生する超高压容器は非常に高価であり、内容積を大きくできず、ダイヤモンドを安価に供給できない原因となっている。このために大型の単結晶を合成することが出来ない。また高压法で作られたダイヤモンドは窒素が不純物として混入した I

b 型と呼ばれる結晶になりやすいが、この I b 型ダイヤモンドは 400nm 以下の波長の光を全く通さない。これらのことから直径が 10mm 以上で 250nm 付近の紫外線を透過する人工ダイヤモンド単結晶はこれまでで合成できなかった。従来から、気相合成法によって比較的大面積で高純度のダイヤモンドが各種基板上に人工的に製造されていたが、これらは多結晶膜であり単結晶膜は得られていない。

【0005】 しかしながら、ダイヤモンドの用途の中でも特に平滑な面を必要とする超精密工具や光学部品、半導体などに用いられる場合は、単結晶ダイヤモンドを用いることが必要となる。そこで、気相合成法による単結晶のエピタキシャル成長させる条件が検討されており、さらには気相合成法により大面積の単結晶を製造する方法が検討されている。これまでのところ、ダイヤモンドをヘテロエピタキシャル成長により単結晶を得る方法は結晶欠陥が多く、光学用や半導体基板としては十分な品質ではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来、天然でも人工合成でも光学部品や半導体基板に必要な 1.5mm 以上のさしわたしを持つ、250nm までの紫外線域で透明で、結晶欠陥や歪の少ない (400) X 線ロッキングカーブの半値幅が小さいダイヤモンド単結晶が存在しなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】 特開平 3-75298 には複数の単結晶ダイヤモンドの方位をそろえて並べ、これの上にダイヤモンドを気相合成法により成長させることによりダイヤモンド単結晶を製造する方法が述べられている。このような方法で大型のダイヤモンド単結晶を得るにあたって、ホモエピタキシャル成長を所定の厚みまで維持するために、複数の単結晶ダイヤモンドの結晶方位、間隔、高さを調節し、成長温度を適当な範囲に制御するならば、気相法の高純度性を生かして、波長 250nm 付近の紫外域でも透明で、X 線ロッキングカーブの半値幅が 100 秒以内またはラマン散乱スペクトルの半値幅が 2 cm^{-1} という結晶性の良い 1.5mm 以上の径を持つ大型ダイヤモンド単結晶を光学用、半導体用として供給することができる。

【0008】 本願は最大さしわたし径が 1.5mm 以上で、かつ波長 250nm における紫外線の透過率が 20% 以上であり、かつ (400) 面における X 線ロッキングカーブの角度半値幅が 100 秒以内である気相合成法により合成されたダイヤモンド単結晶を提供するものである。また、本願の気相合成法によって得られたダイヤモンド単結晶は、そのラマン散乱スペクトルにおける励起光からのシフト値 1332 cm^{-1} の散乱線の半値幅が 2 cm^{-1} 以下である。なお、本発明におけるさしわたし径とは、ある大きさ、形を持つ単結晶内に引くことで

きる最大の直線の長さのことである。

【0009】

【作用】高品質で大型のダイヤモンド単結晶を得るには特開平3-75298のように複数の単結晶ダイヤモンド基板の方位をそろえて並べ、これの上にダイヤモンドを気相合成法により成長させる方法が現在最も優れていると思われる。しかし、この方法においては複数の単結晶の方位がずれると単結晶基板の間にできた小傾角粒界が成長した単結晶中に残って光散乱の原因になったり、各単結晶基板の間から結晶方位が異なった異常成長粒子が発生しやすいという問題がある。このような問題を回避して複数の基板上に1個の単結晶を成長させるためには、以下のような工夫が必要である。

【0010】単結晶基板の成長面を(100)面から3度以内の面とする。各単結晶基板の方位のずれを3度以内に抑える。となりあう単結晶基板間の距離を30 μ m以内に作る。成長温度を1000℃以上の高温とする。単結晶基板同志の高さを揃えるなどの工夫である。これらの条件を実現するための典型的な製造工程は、X線回折などの手段で結晶方位が厳密に測定された高压合成の人工ダイヤモンド単結晶素材から、主面が正確に(100)面から3°以内の面となるように切り出した正方形、長方形、三角形、六角形のダイヤモンド単結晶を基材とし、これらの基材を必要な数だけ密に並べて固定する。このときにX線回折や電子線回折などの手段でとなりあう基板の結晶方位が3°以上のずれがないことを確認する。3°以上のずれがあった場合には、その基板をずれの少なくなる向きに回転させるか、別の基板と取り替えるかしてずれが3°以内になるまで繰り返す。これらの基板はダイヤモンドを成長させる主面はRmax 0.5 μ m以内の粗さに研磨しなければならない。また、基板同志が接する側面も同様に研磨することが、基板間の隙間を30 μ m以内にするために好ましい。基板の縁および角は欠けやすいので20 μ m以内の面取りを施すことが有効である。となりあう基板同志の高さの差を30 μ m以内に作るためには、全ての基板を固定した後成長面を研磨することが最も有効である。異常成長の抑制にはダイヤモンドを気相成長する際に1000℃以上の基板温度で成長を行うことが好ましい。

【0011】これらの条件を適切に実現することによって、良質の大型単結晶を複数の単結晶基板をよせ集めた上に成長させることができる。こうして成長した大面積の単結晶中には、基板単結晶同志のわずかな方位ずれのために、小傾角粒界が存在する可能性があるが結晶の成長にあたって上記のような処置がとられたものならば、小傾角粒界によって光が散乱されり欠陥が多量に発生するなどの問題は生じないので、最大さしわたし径が15mm以上、かつ波長250nmにおける紫外線の透過率が20%以上、かつ(400)面におけるX線ロックン

グカーブの角度半値幅が100秒以下で、ラマン散乱スペクトルの半値幅も2 cm^{-1} であるというこれまで天然にも人工的にも存在しなかったような大型で高品質のダイヤモンド単結晶を合成することができる。

【0012】本発明のダイヤモンド単結晶を成長させる気相合成法は、熱フィラメントCVD法、プラズマCVD法、プラズマジェット法、燃焼炎法、レーザCVD法などいずれの方法でも良い。また、原料としては炭化水素などの炭素を含む物質で良く、原料の種類は問わない。本発明のダイヤモンド単結晶を成長させる際に用いる基板は、高压合成による人工ダイヤモンド単結晶が品質の揃ったものを入手するのが最も容易だが、天然単結晶や気相成長した単結晶を基板に用いることもできる。

【0013】

【実施例】大きさ4.0mm×4.0mm×300±20 μ mのダイヤモンド{100}基板25枚を間隔を15 μ m以内になるように縦横5列ずつに並べた。このように配置した基材上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。メタン濃度3%、圧力100Torr、基材温度950℃で通算100時間の成長を行って、25枚の基材の上に200 μ mの厚さのダイヤモンドを形成した後に、両面を機械研磨し、重クロム酸洗浄を行った。この段階で25個のダイヤモンド単結晶基板の方位のずれをX線回折法で調べたところ、方位ずれの角度は最大1.5度であった。

【0014】次に最初にダイヤを成長させたのと反対側にメタン濃度2%、圧力120Torr、基材温度1000℃、ジボラン(B_2H_6)を10ppm添加で、Bをドーブした半導体単結晶ダイヤモンドを150時間で300 μ m成長させそのあとに、メタン濃度2%、圧力120Torr、基材温度1100℃、 H_2O を0.3%添加でドーブしない高純度のダイヤモンド700 μ mを成長させ、Bドーブ層と高純度層を交互に計3サイクル成長させた。こうして得られたダイヤモンドからBドーブ層に沿って放電加工により、3枚の高純度ダイヤモンド単結晶板を切り出した。これらの両面を鏡面研磨し、外縁の品質の劣る部分をレーザ加工によって取り除いたところ、約20mm角で厚さ500から600 μ mの無色透明のダイヤモンド単結晶を得た。最大さしわたしは27mmであった。

【0015】これら結晶の可視光および紫外線領域の光学透過率を測定したところ、全面にわたって紫外吸収端は225nmであり、250nmにおける透過率は最低でも45%であった。また得られた3枚の結晶から2枚ずつ3通りの組み合わせを選んで、 $\text{CuK}\alpha_1$ のX線による(400)面の2結晶法X線ロックングカーブを測定したが、その半値幅は43秒、40秒、41秒であった。波長514.5nmのアルゴンイオンレーザで励起したときに励起光から1332 cm^{-1} の位置にシフトして現れるラマン散乱スペクトルの半値幅は、分解能0.7 cm^{-1} の分光器で測定して1.7 cm^{-1} であった。

【0016】

【比較例】天然ダイヤモンド単結晶ⅠⅠa型2個、Ⅰa型3個、高圧合成Ⅰb型単結晶4個、高圧合成ⅠⅠa型単結晶2個を、本件発明の実施例の3個のダイヤモンド単結晶と同様に特性を評価して調べたところ下記の表のようになった。光透過特性は光の入出射面を鏡面研磨して測定した。2結晶法でX線ロッキングカーブを測定する際には、第一結晶としては同一の高圧合成Ⅰb型ダイヤモンド単結晶を用いた。この測定結果から本発明のダイヤモンドはこれまでに得られなかった大型高品質のダイヤモンドであることが判明した。

* 【0017】表1において径は最大のさしわたし長さ

(mm)。厚さは光透過測定におけるダイヤモンド中の光路長(mm)。吸収端は可視光域から紫外線域での透過限界波長(nm)。透過率は250nmにおける透過率(ダイヤモンドの屈折率から最大72%)。X線半値幅は前述の方法で測定したX線ロッキングカーブの角度半値幅(秒)。ラマン半値幅は前述の方法で測定した1332cm⁻¹付近の散乱ピークの半値幅(cm⁻¹)。

【0018】

【表1】

各種ダイヤモンド単結晶の特性比較

	試料	種類	径 (mm)	厚さ (mm)	吸収端 (nm)	透過率 (%)	X線 半値幅 (秒)	ラマン 半値幅 (cm ⁻¹)
実施例	1	気相合成	27	0.6	225	47	36	1.7
	2	気相合成	27	0.6	225	47	35	1.7
	3	気相合成	27	0.6	225	45	35	1.7
比較例	4	天然Ⅱa	4	0.5	225	43	600	2.2
	5	天然Ⅱa	4	0.5	225	45	750	
	6	天然Ⅰa	3	2.0	305	0	64	2.4
	7	天然Ⅰa	3	2.0	310	0	8	
	8	天然Ⅰa	3	2.5	305	0	10	
	9	高圧合成Ⅰb	4	0.4	420	0	6	1.9
	10	高圧合成Ⅰb	4	0.4	410	0	8	2.0
	11	高圧合成Ⅰb	4	0.4	420	0	6	2.0
	12	高圧合成Ⅱa	3	0.3	225	55	6	1.7
	13	高圧合成Ⅱa	3	0.3	225	56	6	1.9

【0019】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、均質で大型かつ大面積の高圧相単結晶を光学用、半導体基板として使用できる。本発明では、高圧相物質の成長を気相合成法により行なうので、ダイヤモンドに硼素や窒素を容

40 易に含有させる、などの種々のドーピングが可能である。したがって本発明のダイヤモンド単結晶は、精密工具刃先、耐摩工具、耐熱工具、半導体基材、放熱基板、高圧相半導体材料、光学材料、音響振動板などに幅広く用いることができる。